

СТАТЬИ

УДК 621.315.592

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА, ТИПЫ ПРОВОДИМОСТИ
И ТЕРМОЭЛЕКТРОДВИЖУЩИЕСЯ СИЛЫ
В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ $Ce_xSn_{1-x}Se$**

¹Алиев И.И., ²Абдурахманова В.А., ³Исмаилов Ш.С., ²Садыхова А.А.

¹Институт катализа и неорганической химии имени М.Ф. Иагиева НАН Азербайджана,
Баку, e-mail: aliyevimir@rambler.ru;

²Институт физики НАН Азербайджана, Баку;

³Институт радиационных проблем НАН Азербайджана, Баку, e-mail: sherifismayilov43@gmail.com

Проведены исследования термоэлектродвижущей силы (термо-э.д.с.) S , проводимости в твердых растворах $Ce_xSn_{1-x}Se$ ($x = 0,00-0,035$) в области температур 80–400 К. Обнаружена смена знака S с р- на n-тип и уменьшение σ с ростом Ce . Оценены энергии активации примесных областей. Поведение $S(T)$ и $\sigma(T)$ обусловлено возрастанием дефектности кристаллической решетки. В составе $Ce_xSn_{1-x}Se$ ($x = 0,00-0,035$) величина термо э.д.с. S ($S > 0$) уменьшается и при $x = 0,025$ меняет знак на отрицательный. Аналогичное уменьшение электропроводности наблюдается до $x = 0,020$; затем с ростом содержания Ce возрастает. По-видимому, такие изменения S и σ обусловлены процессом заполнения вакансий олова и изменением антиструктурных дефектов селена. Это приводит к снижению концентрации носителей заряда. С дальнейшим увеличением содержания Ce образования антиструктурных дефектов почти не происходит, но, по-видимому, появляются носители заряда другого типа, что приводит к росту электропроводности. Такое поведение S с изменением содержания Ce в $Ce_xSn_{1-x}Se$ можно объяснить, так в $SnSe$ существует в основном два вида дефектов: вакансии Sn и антиструктурные дефекты селена причем часть нейтральных атомов Sn располагается в междоузлиях решетки $SnSe$.

Ключевые слова: проводимость, термо-э.д.с., подвижность, энергия активации, механизм рассеяния

**PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES, CONDUCTIVITY TYPE
AND THERMOELECTRIC FORCE IN SOLID SOLUTIONS $Ce_xSn_{1-x}Se$**

¹Aliev I.I., ²Abdurakhmanova V.A., ³Ismailov Sh.S., ²Sadykhova A.A.

¹Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry named after MFNagiyev of the National Academy
of Sciences of Azerbaijan, Baku, e-mail: aliyevimir@rambler.ru;

²Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Azerbaijan, Baku;

³Institute of Radiation Problems of the National Academy of Sciences of Azerbaijan,
Baku, e-mail: sherifismayilov43@gmail.com

The thermoelectrically moving force (thermo-emf) S , conductivity in $Ce_xSn_{1-x}Se$ solid solutions ($x = 0.00-0.035$) in the temperature range of 80–400 K were studied. A change in the sign of S from p- to n-type and a decrease in σ with increasing Ce were found. The activation energies of impurity regions are estimated. The behavior of $S(T)$ and $\sigma(T)$ is due to an increase in the defectiveness of the crystal lattice. In the composition of $Ce_xSn_{1-x}Se$ ($x = 0.00-0.035$), the value of thermoelectric power with ($S > 0$) decreases and at $x = 0.025$ it changes sign to negative. A similar decrease in electrical conductivity is observed up to $x = 0.020$; then, with an increase in the Ce content, it increases. Apparently, such changes in S and σ are due to the process of filling tin vacancies and a change in anti-structural defects of selenium. This leads to a decrease in the concentration of charge carriers. With a further increase in the Ce content, the formation of anti-structural defects almost does not occur, but charge carriers of a different type appear, which leads to an increase in electrical conductivity. This behavior of S with a change in the Ce content in $Ce_xSn_{1-x}Se$ can be explained, since in $SnSe$ there are mainly two types of defects: Sn vacancies and anti-structural defects of selenium, with some of the neutral Sn atoms located in the interstices of the $SnSe$ lattice.

Keywords: conductivity, thermo-emf, mobility, activation energy, scattering mechanism

Многие полупроводниковые твердые растворы на основе соединений $A^{IV}B^{VI}$ подробно исследованы и нашли применение при создании различных преобразователей энергии [1]. В последние годы интенсивно изучаются твердые растворы с участием редкоземельных элементов, в том числе $Ce_xSn_{1-x}Se$ [2–4]. Интерес к этим материалам в основном вызван тем, что, с одной стороны, $SnSe$ является термоэлектрическим материалом с вы-

соким содержанием вакансий ($\sim 10^{17}$ см⁻³) в обеих подрешетках, взаимодействие которых приводит к образованию антиструктурных дефектов [5, 6], с другой стороны, атом церия имеет своеобразную электронную структуру, что сильно влияет на физические параметры [6, 7]. Особый интерес к этим материалам обусловлен возможностью управления концентрацией свободных носителей заряда в широком интервале ($10^{15}-10^{19}$) см⁻³ изме-

нениям содержания Се без существенного изменения структуры.

Цель исследования: выяснить качественные изменения дефектности исходного кристалла SnSe с переходом к твердым растворам $Ce_xSn_{1-x}Se$ и их влияние на термо-э.д.с., электропроводность σ и подвижность носителей заряда.

Материалы и методы исследования

Синтез сплавов твердых растворов $Ce_xSn_{1-x}Se$ проводили сплавлением элементарных компонентов высокой степени чистоты в вакуумированных до 0,133 Па кварцевых ампулах при температуре 1173–1273 К. В качестве исходных элементарных веществ использовали висмут марки Се-99,98, олово марки –000 и селен-В4. Для гомогенизации сплавов проводили отжиг при 800 К в течение 360 ч.

Сплавы твердых растворов $Ce_xSn_{1-x}Se$ изучали методами дифференциально-термического (ДТА), рентгенофазового (РФА), микроструктурного (МСА) анализов, а также измерения микротвердости и определения плотности.

Температурные кривые регистрировали с использованием низкочастотного регистратора температуры «Термоскан-2» при скорости нагрева 283 К/мин. Температурные измерения фазовых превращений проводились комбинированными хромель-алюмель термопарами. Нагрев и охлаждение сплавов проводили в трубчатых электропечах сопротивления. В качестве эталона использовался Al_2O_3 .

Рентгеновские порошковые дифрактограммы регистрировали на дифрактометре D2 PHASER (CuK α -излучение). МСА сплавов системы исследовали с помощью металлографического микроскопа МИМ-8 предварительно протравленных шлифах, полированных пастой ГОИ. При исследовании микроструктуры сплавов использовали травитель состава конц. HNO_3 : H_2O_2 = 1:1 время травления 20 с.

Микротвердость сплавов системы измеряли на микротвердомере ПМТ-3 при нагрузках 0,10 и 0,20 Н. Плотность сплавов системы определяли пикнометрическим методом, в качестве рабочей жидкости использовали толуол.

Монокристалличность образцов подтверждена рентгеноструктурным анализом. Образцы имели размеры 3х6х18 мм³. Исследования проводимости σ , термо-э.д.с S проводились 4-х зондовым методом на постоянном токе в интервале температур 77–400 К, омические контакты наносились с помощью сплава In (99%) + Zn (1%). Содержание Се варьировалось от $x = 0,0001$ до 0,035.

Результаты исследования и их обсуждение

Сплавы твердых растворов $Ce_xSn_{1-x}Se$ получали в виде компактных слитков темно-серого цвета. Сплавы устойчивы по отношению к воздуху и воде. Концентрированные минеральные кислоты (HCl, HNO₃) разлагают их, тогда как органические растворители не действуют на них.

Методом Бриджмена – Стокбаргера, или методом направленной кристаллизации, выращены монокристаллы твердых растворов $Ce_xSn_{1-x}Se$ ($X = 0,02; 0,025; 0,03$).

Получение монокристаллов с параметрами, необходимыми для практического применения, является трудной научно-технической задачей. К настоящему времени использование метода Бриджмена, реализуемого в многозонных термических установках, показывает хорошие результаты для многих технически сложных веществ. Одним из основных требований, выдвигаемых технологическим процессом выращивания кристаллов к термическому оборудованию, является стабильность поддержания температурного поля в рабочем объеме установки. Изменения температурного поля вызывают отклонения осевой скорости роста кристалла от номинальной скорости перемещения ростового контейнера, которые могут негативно повлиять на совершенство растущего кристалла.

На рис. 1 представлены зависимости S и σ от содержания церия в $Ce_xSn_{1-x}Se$. Из рис. 1 видно что с ростом содержания церия (x) в составе, величина значения S уменьшается и, проходя пологий экстремум около $x = 0,025$, меняет знак на отрицательный.

В составе величина термо-э.д.с S ($S > 0$) уменьшается и при $x = 0,025$ меняет знак на отрицательный. Аналогичное уменьшение электропроводности наблюдается до $x = 0,020$; затем с ростом содержание Се возрастает. Предполагается что такие изменения S и σ обусловлены процессом заполнения вакансий олова и изменением антиструктурных дефектов селена. Это приводит к снижению концентрации носителей заряда. С дальнейшим увеличением содержания Се образования антиструктурных дефектов почти не происходит, но, по-видимому, появляются носители заряда другого типа, что приводит к росту электропроводности. Такое поведение S с изменением содержания Се в $Ce_xSn_{1-x}Se$ можно интерпретировать, по-видимому, следующим образом.

Как отмечалось выше, в SnSe существует в основном два вида дефектов:

вакансии Sn и антиструктурные дефекты селена причем часть нейтральных атомов Sn располагается в междуузлиях решетки SnSe. В исходном SnSe указанные дефекты приводят к p-типу проводимости, и уменьшение значения S в твердых растворах $Ce_xSn_{1-x}Se$ ($0,000 \leq x \leq 0,030$) можно объяснить перераспределением дырок в подзонах валентной зоны [7]. Уменьшение числа дефектов кристаллической решетки вызывает в первую очередь уменьшение концентрации дырок в одной из подзон, что в целом уменьшает общую концентрацию носителей заряда. На следующих рисунках представлены зависимости термо-э.д.с $S(T)$.

Как видно на рис. 2, в интервале 77–200 К увеличение содержания Ce приводит к росту термо-э.д.с по величине в составах с $x = 0,010$ и $0,015$, начиная с $T = 260$ К, величина S с температурой

падает и происходит инверсия знака S с p типа. Дальнейший рост температуры вызывает активацию вакансий донорного типа, что приводит к появлению электронов (по сравнению с подвижностью дырок) обуславливает смену типа проводимости с p на n-тип.

На рис. 3 представлены данные электропроводности $\sigma(T)$. Как видно, при переходе растворам σ заметно уменьшается.

При $T = 90$ К $\frac{\sigma_1}{\sigma_0}$ ($x = 0,005$) – 6%; $\frac{\sigma_2}{\sigma_0}$ – 24%; $\frac{\sigma_3}{\sigma_0}$ ($x = 0,015$) – 44%. Была оценена энергия активации примесной области в $Ce_xSn_{1-x}Se$: $x_0 = \Delta E \approx 0,67$ эВ, $x = 0,005^{-2} \approx 0,53$ эВ; $x = 0,010^{-3} \approx 0,37$ и $x = 0,015^{-4} \approx 0,12$ эВ. Как видно, энергия активации примесной области уменьшается с ростом содержания Ce.

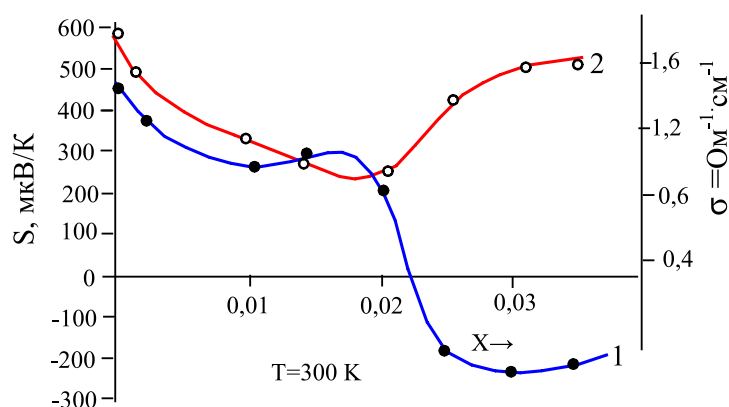


Рис. 1. Зависимости термо-э.д.с. (S) и электропроводности от состава в твердых растворах $Ce_xSn_{1-x}Se$ $T = 300$ К. 1 – термо-э.д.с. (S); 2 – электропроводность (σ)

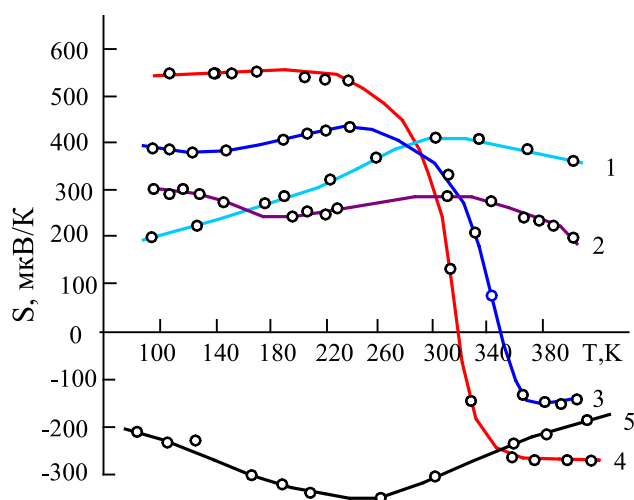


Рис. 2. Температурные зависимости термо-э.д.с (S) в твердых растворах $Ce_xSn_{1-x}Se$. 1 – $x = 0$; 2 – $x = 0,005$; 3 – $x = 0,010$; 4 – $x = 0,015$; 5 – $x = 0,020$

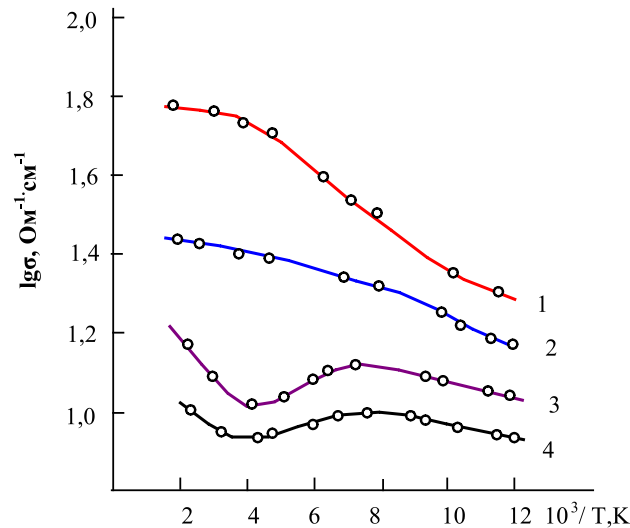


Рис. 3. Температурные зависимости электропроводности (σ) в твердых растворах $Ce_xSn_{1-x}Se$.
1 - $x = 0$; 2 - $x = 0,005$; 3 - $x = 0,01$; 4 - $x = 0,015$

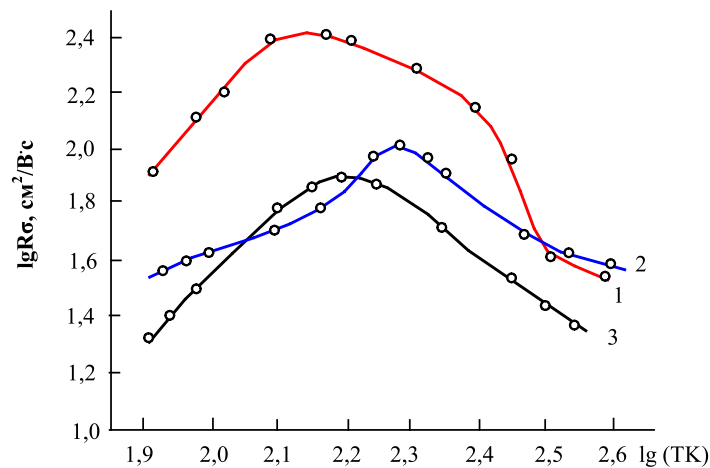


Рис. 4. Температурная зависимость подвижности носителей заряда в твердых растворах $Ce_xSn_{1-x}Se$.
1 - $x = 0,005$; 2 - $x = 0,010$; 3 - $x = 0,015$

В области $T = 200\text{--}340$ К в составах с $x = 0,01$ и $0,015$ наблюдается заметное уменьшение $\sigma \sim (T)$, что, по-видимому, обусловлено уменьшением концентрации носителей заряда. При $T > 340$ К значение $\sigma \sim (T)$ начинает возрастать за счет термической активации электронов глубоко лежащих примесных уровней.

На рис. 4. представлены температурные зависимости Холловской подвижности $\mu = R\sigma$ носителей заряда.

Как видно, в зависимости от содержания Се характер изменения $\mu_n(T)$ заметно отличается: при $x = 0,005$ в области $T = 77\text{--}100$ К подвижность меняется по закону $\mu_n^{1,5}$ (кривая 2), а в области $180\text{--}310$ К $\mu_n \sim T^{-1,x}$, выше 320 К, $\mu_n \sim T^{1,6}$, то есть в разных температурных интер-

валах механизм рассеяния носителей меняется от рассеяния на ионизированных примесях, до рассеяния на оптических фонах. Из рис. 4 также видно кривую [3, 4], что максимальное значение подвижности носителей заряда в зависимости от содержания Се смещается в сторону высоких температур. В образцах с $x = 0,010$ и $0,015$ подвижность меняется по закону $\mu^{1,33}$ и $\mu \sim T^2$ соответственно, то есть в области $77\text{--}180$ К носители заряда рассеиваются на ионизированных примесях и частично на нейтральных атомных центрах. С ростом T в рассеянии также участвуют акустических и оптических фононы (кривые 3 и 4). С увеличением T интенсивность рассеяния на оптических фонах возрастает.

Анализируя эти результаты, можно сделать выводы: В твердых растворах $\text{Ce}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Se}$ валентность церия может принимать значения 3^+ и 4^+ . В данном случае, если принимать валентность Ce как 3^+ то при частичном замещения олова на церий получается металлический характер проводимости. С увеличением содержания церия, подвижности носителей заряда в твердых растворах $\text{Ce}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Se}$ возрастает. Дефектность кристаллической решетки обусловленная различием ионных радиусов Sn и Ce, за счет этого проводимость и подвижность носителей заряда уменьшаются.

Список литературы

1. Дмитриев А.В., Звягин И.П. Современные тенденции развития физики термоэлектрических материалов // УФН. 2010. Т. 180. № 8. С. 821–837.
2. Казакан М.М., Каминский В.В., Соловев С.М. Аномальная термо-э.д.с. в моносulfида самария // Письма в ЖТФ. 2000. Т. 70. № 5. С. 136–138.
3. Каминский В.В., Соловев С.М. Тепловые эффекты, возникающие в монокристаллах сульфида самария под действием равномерного нагрева // Письма в ЖТФ. 2005. Т. 31. № 14. С. 45–49.
4. Мустафаев М.Г., Мустафаева Д.Г., Мустафаев Г.А. Получение, свойства и применение халькогенидов металлов // Микро- и нанотехнологии в электронике: материалы XI Международной научно-технической конференции (3–8 июля 2019). Нальчик, 2019. С. 317–319.
5. Simon Jonnsen and Steven N. Girard Investigation of the Thermoelectric Properties of metal chalcogenides with SnSe. Nanoscale. V. 7. Issue, I. Summer 2010. P. 246.
6. Nassary M.M. The electrical conduction mechanisms and thermoelectric power of SnSe single crystals. Turk J. Phys. 2009. V. 33. P. 201–208.
7. Исмаилов Ш.С., Селим-заде Р.И., Абдурахманова В.А., Садыгова А.А. Инверсия типа проводимости и термоэлектродвижущий сила в твердых растворах $\text{Ce}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Se}$ // Микро- и нанотехнологии в электронике: материалы XI Международной научно-технической конференции (3–8 июля 2019). Нальчик, 2019. С. 94–98.